

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-270042

(43) 公開日 平成10年(1998)10月9日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

H 0 1 M 4/52

H 0 1 M 4/52

C 0 1 G 53/04

C 0 1 G 53/04

H 0 1 M 4/32

H 0 1 M 4/32

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-75399

(22) 出願日 平成9年(1997)3月27日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 林 聖

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 富岡 克行

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 森下 展安

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

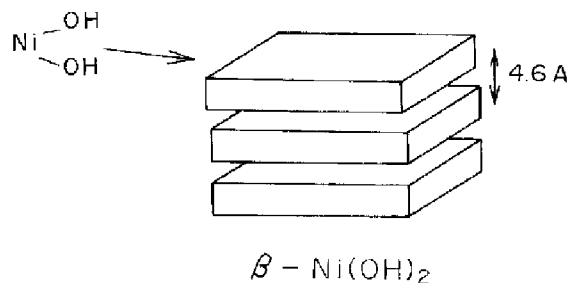
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケル電極用活物質とそれを用いたアルカリ蓄電池用ニッケル正極

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、水酸化ニッケルの結晶性を制御することにより、これまでより幅広い温度範囲で高エネルギー密度で長寿命なアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質を提供することを目的とする。

【解決手段】 結晶のX線回折ピーク(001)面の半価幅が0.65度以下で、(001)面のピーク強度/半価幅が10000以上である水酸化ニッケル粉末を用いてアルカリ蓄電池用ニッケル電極を作成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 主成分が水酸化ニッケルの粉末であって、この水酸化ニッケルの結晶はX線回折ピーク（001）面の半価幅が0.65度以下で、（001）面のピーク強度／半価幅が10000以上であることを特徴とするニッケル電極用活物質。

【請求項2】 水酸化ニッケルの粉末には、コバルト、カドミウム、亜鉛、マグネシウムからなる群より選ばれる少なくとも1種が固溶されていることを特徴とする請求項1記載のニッケル電極用活物質。

【請求項3】 水酸化ニッケルを主成分とする粉末が溶媒を用いてペーストにされ、このペーストが導電性の支持体に充填され、乾燥された電極であって、前記水酸化ニッケルの結晶のX線回折ピーク（001）面の半価幅が0.65度以下で、（001）面ピークのピーク強度／半価幅が10000以上であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル正極。

【請求項4】 水酸化ニッケルの粉末には、コバルト、カドミウム、亜鉛、マグネシウムからなる群より選ばれる少なくとも1種が固溶されていることを特徴とする請求項3記載のアルカリ蓄電池用ニッケル正極。

【請求項5】 ペーストにはイットリウム、イッテルビウム、エルビウム、インジウム、アンチモン、バリウム、カルシウムおよびベリリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物を含有する請求項3記載のアルカリ蓄電池用ニッケル正極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ニッケル・水素蓄電池やニッケル・カドミウム電池等に用いられるニッケル電極の活物質およびそれを用いたアルカリ蓄電池用ニッケル正極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話やPHSおよびノート型コンピューター等の携帯機器の爆発的な普及に伴い、小型軽量で高付加価値な高エネルギー密度を有し、また機器の発熱に伴い高温雰囲気下での様々な電池特性に優れた二次電池が切望されている。また、電気自動車の電源としても高エネルギー密度を有した新しい二次電池の開発が要望されており、幅広い温度雰囲気での使用が考えられる。

【0003】このような要望に応えるために、ニッケル・カドミウム電池（以下ニカド電池という）の分野においては、従来の焼結式ニッケル正極を用いたニカド電池の高容量化が進んでいる。また、これより30～60%高容量である発泡メタルを基板に用いたニッケル正極を利用した高エネルギー密度のニカド電池が開発されている。さらに、ニカド電池よりも高容量である負極に水素吸蔵合金を用いたニッケル・水素蓄電池（焼結式ニッケル正極を用いたニカド電池の2倍以上）が開発されてい

る。

【0004】これらの高容量アルカリ蓄電池は、正極のエネルギー密度を向上させるために、焼結式ニッケル多孔体や高多孔度（90%以上）を持つ3次元の発泡ニッケル多孔体やニッケル繊維多孔体に水酸化ニッケル粉末を高密度に充填している。その結果、従来の焼結式ニッケル正極のエネルギー密度が400～450mAh/cm³であるのに対し、最近の焼結式ニッケル正極のそれは450～500mAh/cm³まで向上し、発泡メタル式ニッケル正極のそれは550～650mAh/cm³となっている。

【0005】しかし、これらのニッケル正極には共通して、常温付近でのエネルギー密度に比べて、高温雰囲気でのエネルギー密度が低下するという問題があった。この原因は、高温雰囲気下での充電において、水酸化ニッケルがオキシ水酸化ニッケルに充電される反応と同時に酸素発生反応が起こりやすくなるためである。すなわち、正極での酸素発生反応により、水酸化ニッケルがオキシ水酸化ニッケルに十分に充電されず、水酸化ニッケルの利用率が低下することによるものと考えられる。

【0006】この問題を解決するために、以下のような方法が提案されてきた。

（1）正極中に酸化カドミウム粉末や水酸化カドミウム粉末を添加する方法。

（2）水酸化ニッケル粉末内部にカドミウム酸化物を含有させる方法（特開昭61-104565号公報）。

（3）正極中にイットリウム、インジウム、アンチモン、バリウムおよびベリリウムからなる化合物を含有させる方法（特開平4-248973号公報）。

（4）X線回折における（101）面のピーク強度に対する（001）面のピーク強度の比が1.0～1.3の範囲にあり、（101）面のピークの半価幅が0.8～1.1度の範囲にある水酸化ニッケル粉末を用いる方法（特開平7-94182号公報）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来より提案されている（1）および（2）の方法では、水酸化ニッケル粉末内部や水酸化ニッケル粉末とともにカドミウム酸化物を存在させることにより、高温雰囲気下における水酸化ニッケルの利用率を向上させている。しかし、カドミウム酸化物を添加した場合においても、高温雰囲気下における水酸化ニッケルの利用率は80%程度であり、高温雰囲気下における水酸化ニッケルの利用率をさらに向上させるためには、水酸化ニッケル内部やニッケル正極中へのカドミウム酸化物の添加量を増大させる必要がある。一方、カドミウム酸化物の添加量を増大させてしまうと、高温雰囲気下における水酸化ニッケルの利用率は90%程度まで向上できるが、逆に常温付近での水酸化ニッケルの利用率が低下してしまうという問題が起こってしまう。

【0008】また、近年環境問題の観点から、重金属であるカドミウムを含有しないニッケル・水素蓄電池が注目されている。しかし、水酸化ニッケル等の正極中からカドミウム酸化物を除去することにより、高温雰囲気下における水酸化ニッケルの利用率は50～60%程度まで低下し、この状態で電解液が少ない密閉型ニッケル・水素蓄電池を構成した場合、サイクル寿命が短くなるという問題があった。

【0009】また、前記(3)の方法は活物質であるニッケル酸化物の表面にイットリウム、インジウム、アンチモン等の化合物が吸着し、高温雰囲気下の充電における競争反応である酸素発生過電圧を増大させ、水酸化ニッケルのオキシ水酸化ニッケルへの充電効率を高め、高温雰囲気下の利用率を向上させる効果を期待したものである。

【0010】しかし、単にこの方法を適用しても、ペースト中の添加剤の分布状態が不均一であったり、溶解が不十分なため、前記の期待に添った効果が十分に得られず、顕在的な効果を得るためには多量の添加剤が必要となるので、前記カドミウム酸化物の場合と同じく電池の高容量化の妨げになっていた。

【0011】また、前記(4)の方法は添加剤により酸素発生過電圧を増大させ、水酸化ニッケルのオキシ水酸化ニッケルへの充電効率を高め、高温雰囲気下の利用率を向上させるのではなく、水酸化ニッケル粉末自体の改良であり、X線回折における(101)面のピーク強度に対する(001)面のピーク強度の比が1.0～1.3の範囲にあり、(101)面のピークの半価幅が0.8～1.1度の範囲にある水酸化ニッケル粉末を用いるものであるが、原料に Na_2CO_3 を用いることにより水酸化ニッケル中に炭酸根が大量に残存し、充放電サイクルを経ると内部インピーダンスが上昇しサイクル寿命を著しく低下させる恐れがある。

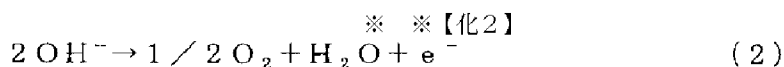
【0012】本発明はこれらの問題を解決し、水酸化ニッケルの添加剤の添加なくとも高温雰囲気下での正極活物質の利用率を高め、さらなる高容量化および長寿命化を計ることを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、活物質である水酸化ニッケル粉末の結晶性*40



【0018】



【0019】特に高温雰囲気下での充電効率に影響する水酸化ニッケルからオキシ水酸化ニッケルへの充電反応(式1)との競争反応である酸素発生反応(式2)は、水酸化ニッケルの導電性を向上すること、また、充電反応を均一にすることにより競争反応を抑制することができ、充電効率は向上すると考えられる。また、充放電反応が均一に行われることにより、活物質の過充電による★50

*に注目し、特にX線回折測定における(001)面回折線における半価幅およびピーク強度との間に相関性があることを見出したものであり、さらに添加剤の減少分に相当する水酸化ニッケルの充填量を増大させることにより、さらなる高容量化および長寿命化を計ることができものである。

【0014】すなわち、水酸化ニッケルの結晶のX線回折ピーク(001)面の半価幅が0.65度以下で、(001)面のピーク強度/半価幅が10000以上であるものである。好ましくは水酸化ニッケル粉末にコバルト、カドミウム、亜鉛、マグネシウムのうち少なくとも1種以上を固溶する場合、より効果が発揮される。この水酸化ニッケルを用いてアルカリ蓄電池用ニッケル正極を作成した場合、イットリウム、イッテルビウム、エルビウム、インジウム、アンチモン、バリウム、カルシウムおよびベリリウムからなる群の少なくとも1種の元素の化合物を含有することによりさらに高温雰囲気下での充電効率は向上する。その結果、幅広い温度雰囲気下で使用可能な高性能なアルカリ蓄電池を提供することができる。

【0015】なお、ここでいうイットリウム、イッテルビウム、エルビウム、インジウム、アンチモン、バリウム、カルシウムおよびベリリウムの化合物は酸化物、水酸化物および各種の塩の総称である。

【0016】

【発明の実施の形態】上記のように水酸化ニッケル粉末の結晶のX線回折ピーク(001)面の半価幅が0.65度以下で、(001)面のピーク強度/半価幅が10000以上である、すなわち図1に示す水酸化ニッケルの結晶構造のモデル図を用いて説明すると、(001)面方向の結晶性に優れている場合、従来の水酸化ニッケルに比べ本発明の水酸化ニッケルの結晶は結晶面方向の結晶成長が優れており結晶面方向の結晶の均一性を示すものであり、水酸化ニッケルの結晶の乱れが少なく、水酸化ニッケルの結晶自体の導電性が向上したものと考えられる。また、結晶の乱れが少ないことから水酸化ニッケルからオキシ水酸化ニッケルへの反応も均一に起こると推測される。

【0017】

【化1】

★アタイプのオキシ水酸化ニッケルの生成は抑制され、活物質の膨潤等を抑え、寿命特性が向上する。

【0020】また、水酸化ニッケル粉末にコバルト、カドミウム、亜鉛、マグネシウムのうち少なくとも1種以上を固溶する場合や、正極ペースト中にイットリウム、イッテルビウム、エルビウム、インジウム、アンチモン、バリウム、カルシウムおよびベリリウムからなる群

の少なくとも1種の元素の化合物を含有する場合、それぞれの効果や相乗効果により酸素発生過電圧を向上し、酸素発生反応を抑制し高温雰囲気下での充電効率は一層向上する。このように本発明の水酸化ニッケルと各種添加剤を組み合わせることにより幅広い温度で使用可能な長寿命のアルカリ蓄電池を提供することが可能となる。

【0021】

【実施例】以下、本発明をその実施例により説明する。

【0022】（実施例1）本実施例に用いた水酸化ニッケルは、以下のように作成した。硫酸ニッケル水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を混合することにより作成した。ニッケルイオン等の金属イオンの安定化のためにアンモニアを錯形成剤として添加している。作成した水酸化ニッケルは水酸化ナトリウム水溶液で処理し、水酸化ニッケル中の硫酸イオン等の不純物を除去し、水洗し、*
各種水酸化ニッケルの物性

*乾燥したものを実験に用いることとした。この水酸化ニッケルの平均粒子径は約 $10\mu\text{m}$ の球状である。水酸化ニッケルの結晶性を制御するために原料溶液の濃度、混合比、アンモニア添加量、温度およびpHを変化させてそれぞれの水酸化ニッケルを作成した。表1に実験に用いた水酸化ニッケルのX線回折測定による半価幅やピーク強度の物性値を示す。X線回折測定は理学電機製ガイガーフレックスRAD-III Aを使用し管電圧40kV、管電流40mAでスリットはDS/SS=1度、RSS=0.3mm、ターゲット/モノクロはCu/Cを使用して測定を行った。図2にX線回折測定のチャートと示すとともに、表1にそれぞれのピークの値を示す。

【0023】

【表1】

N o.	(001)面半価幅 /度	(001)面ピーク強度/ 半価幅
1	0.70	9000
2	0.70	10000
3	0.65	9000
4	0.65	10000
5	0.65	11000
6	0.60	9000

【0024】ニッケル正極は、以下のように作成した。上で作成した水酸化ニッケル粉末とコバルト粉末と水酸化コバルト粉末と酸化亜鉛粉末とを重量比で100:7:5:3の組成となるように混合した。これらに水を加えて練合しペースト状にした後、支持体である多孔度95%、面密度300g/cm²の発泡状ニッケル多孔体へ充填し、乾燥、加圧後、所定の寸法（厚さ:0.5mm/幅:35mm/長さ:110mm）に切断して1000mAhの理論容量を有する種々のニッケル正極を作成した。

【0025】次に、上記のように作成した正極を用いて正極で電池容量を規制した1000mAhの理論容量をもつAAサイズの密閉型ニッケル・水素蓄電池を構成した。作成した電池の構造を図3に示す。図中、1は水素吸蔵合金（ $\text{MmNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ 、Mm:ミッシュメタル）を使用した負極、2は上記のように作成したニッケル正極であり、これらを3のスルホン化※

※れたポリプロピレンセパレータを介して渦巻き状に旋回し、負極端子を兼ねるケース4に挿入した。その後、比重が1.3である水酸化カリウム水溶液中に水酸化リチウム20g/l溶解したアルカリ電解液を2.0cm³注液して、安全弁6を備えた封口板7によりケース4を封口し、8は絶縁ガasket、9は正極2と封口板7とを電気的に接続する正極集電体を示す。

【0026】このように作成した正極を用いて種々の電池を作成し、正極活物質の利用率を調べた。25, 35, 45, 55℃の各温度雰囲気下で0.1Cの充電率で15時間充電を行った後、25℃の温度雰囲気下で3時間放置し、その後、25℃温度雰囲気下で0.2Cの放電率で1.0Vまで放電を行った。以上の条件で充放電を行った各電池の各温度雰囲気下での2サイクル目の放電容量を表2に示す。

【0027】

【表2】

各温度で充電したときの25℃温度環境下での放電容量

N o.	25℃/m A h	35℃/m A h	45℃/m A h	55℃/m A h
1	960	940	450	280
2	955	935	445	275
3	965	945	445	270
4	960	945	580	480
5	970	945	585	490
6	960	940	455	300

【0028】表2に示すようにN o. 1～3および6の電池は(001)面半価幅が0.65度以上で、(001)面のピーク強度/半価幅が10000以下である水酸化ニッケルを用いると、高温雰囲気下、特に45℃以上の温度雰囲気において放電容量が低下している。一方、N o. 4～5の電池は半価幅が(001)面0.65度以下で、(001)面のピーク強度/半価幅が10000以上の水酸化ニッケルであるために高温雰囲気下*

*での容量低下は少ないことがわかる。

【0029】次に25、35、45、55℃温度雰囲気下で1Cの充電率で1.3時間充電を行い、1Cの放電率で1.0Vまで放電を行い、この充放電を繰り返し、初期の放電容量に対し40%劣化した時点で電池寿命とした。サイクル寿命を調べた結果を表3に示す。

【0030】

【表3】

N o.	25℃/C y c l e s	35℃/C y c l e s	45℃/C y c l e s	55℃/C y c l e s
1	550	530	500	400
2	540	525	495	395
3	545	540	505	400
4	750	745	720	695
5	740	740	705	690
6	580	585	555	450

【0031】表3に示すようにN o. 4～5の電池はすべての温度雰囲気においてサイクル寿命が向上しており、充放電反応が均一に起こっているといえる。

【0032】(実施例2)次に水酸化ニッケルにコバルトおよび亜鉛を固溶した球状の水酸化ニッケル(Co/Zn=1.5/4)を用い、表4に示すような各種添加剤を用い、水酸化ニッケル粉末とコバルト粉末と水酸化コバルト粉末と酸化亜鉛粉末および各種添加剤とを重量※

※比で100:7:5:3:1で混合し、上と同様に正極板を作成し、実験用の電池を作成し、上と同様に試験を行った。ここで用いた水酸化ニッケルのX線回折測定における(001)面の半価幅は0.65度、ピーク強度/半価幅は11000であった。

【0033】

【表4】

9
添加剤と各温度で充電したときの25℃温度環境下での放電容量

10

N o.	添加剤	25℃/mAh	35℃/mAh	45℃/mAh	55℃/mAh
7	なし	970	945	585	490
8	Y ₂ O ₃	965	945	900	850
9	Y(OH) ₃	970	955	905	840
10	Yb ₂ O ₃	960	950	895	845
11	Er ₂ O ₃	965	940	900	840
12	In ₂ O ₃	970	945	895	835
13	Sb ₂ O ₄	965	950	905	840
14	BaSO ₄	970	950	900	835
15	Ca(OH) ₂	970	955	895	835
16	BeO	965	945	900	825

【0034】表4に示すようにイットリウム、イッテルビウム、エルビウム、インジウム、アンチモン、バリウム、カルシウムおよびベリリウムの化合物であるY₂O₃、Y(OH)₃、Er₂O₃、In₂O₃、Sb₂O₃、BaSO₄、Ca(OH)₂およびBeOを添加すると、45℃以上の温度雰囲気下での容量は向上する。

【0035】次に25、35、45、55℃温度雰囲気*

*下で1Cの充電率で1.3時間充電を行い、1Cの放電率で1.0Vまで放電を行い、この充放電を繰り返し、初期の放電容量に対し40%劣化した時点で電池寿命とした。サイクル寿命を調べた結果を表5に示す。

【0036】

【表5】

添加剤と各温度で充電したときの25℃温度環境下でのサイクル寿命試験

N o.	25℃/Cycles	35℃/Cycles	45℃/Cycles	55℃/Cycles
7	740	740	705	690
8	880	860	800	780
9	870	855	795	775
10	875	860	800	760
11	880	870	805	775
12	900	880	810	765
13	890	870	800	780
14	885	875	795	755
15	875	860	805	765
16	890	875	800	770

【0037】このように水酸化ニッケルの改良と添加剤を組み合わせることで、幅広い温度雰囲気下で容量の安定した長寿命な電池をつくることができる。

【0038】なお、本実施例ではコバルトおよび亜鉛を固溶した水酸化ニッケルを用いたがカドミウム、マグネ

※シウムを固溶した水酸化ニッケルでも同様の結果が得られる。また、添加剤としてY₂O₃、Y(OH)₃、Er₂O₃、In₂O₃、Sb₂O₃、BaSO₄、Ca(OH)₂およびBeOを用いたが、他のイットリウム、イッテルビウム、エルビウム、インジウム、アンチモン、バリウ

ム、カルシウムおよびベリリウム化合物を用いても同様の結果が得られる。

【0039】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、幅広い温度範囲で高容量が得られ、サイクル寿命に優れたアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質とそれを用いたニッケル正極を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例による水酸化ニッケルの結晶構

造のモデル図

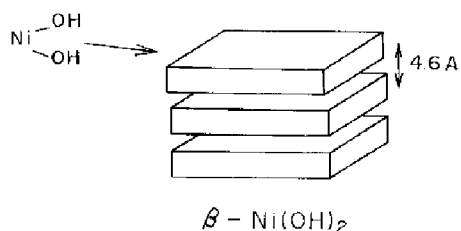
【図2】本発明の実施例による水酸化ニッケルのX線回折測定チャートを示す図

【図3】本発明の実施例による正極を用いて作成した電池の断面図

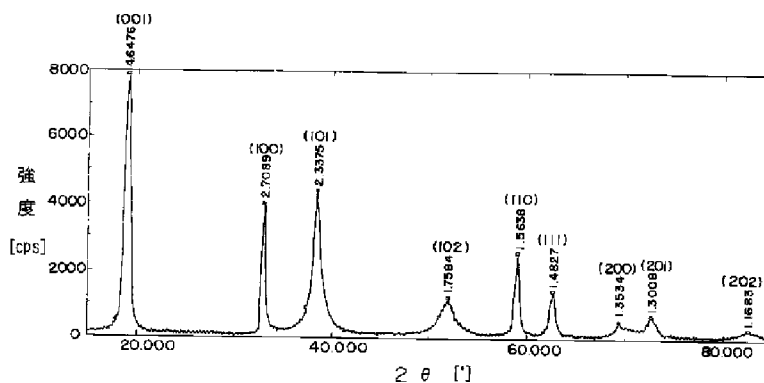
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ

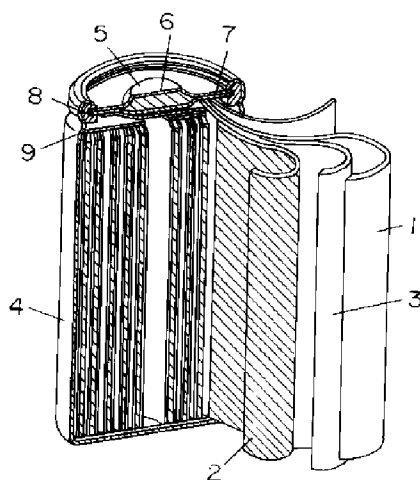
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 生駒 宗久
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内